

OH 分子基态($X^2\Pi$)的结构与势能函数*

樊晓伟 耿振铎 张岩松

(河南师范大学物理系, 新乡 453007)

(2005 年 3 月 15 日收到, 2005 年 6 月 21 日收到修改稿)

采用密度泛函理论的 B3LYP 方法和二次组态相互作用(QCISD(T))方法优化计算了 OH 分子基态($X^2\Pi$)的平衡结构、振动频率和离解能. 根据原子分子反应静力学原理, 导出了 OH 分子基态($X^2\Pi$)的合理离解极限, 采用最小二乘法拟合 Murrell-Sorbie 函数得到了相应的势能函数和与该基态相对应的光谱常数($B_e, \alpha_e, \nu\omega_e$ 和 $\omega_e x_e$), 计算结果与实验数据符合得相当好.

关键词: OH 分子, 基态($X^2\Pi$), 势能函数

PACC: 3120, 3130, 3520D, 3520G

1. 引 言

双原子分子的势能函数是分子本身几何及电子结构的完全描述^[1-3], 这种势能函数又是研究反应动力学的关键^[4-6]. 从理论计算的角度可以导出较精确的双原子分子的势能函数^[7].

无论是作为自由基还是作为分子, 已经对 OH 分子的基态($X^2\Pi$)开展了广泛研究^[8-10]. 实验上曾测量得到了 OH 分子的键距、振动频率、离解能及电子态的振动和转动光谱常数^[11]. 作为自由基, OH 能与许多有机物结合形成有机化合物, 特别是实验上已经合成了 OH + Ar 的范德瓦耳斯类型准分子^[12]. 对于基态($X^2\Pi$), ArOH 准分子的势能曲线渐进到 OH($X^2\Pi$) + Ar 的势能曲线. 因此, 准确的 OH 分子势能函数对于研究 ArOH 准分子基态($X^2\Pi$)的性质至关重要. 本文首先导出了 OH 分子基态的正确离解极限, 然后用 Gaussian 03 软件中的二次组态相互作用(QCISD(T))方法对 OH 分子进行了几何优化和单点能计算, 最后用正规方程组拟合 Murrell-Sorbie 函数, 并与从实验光谱常数得到的势能函数作了比较.

2. 理论计算

2.1. OH 分子基态的离解极限

为了正确表述与 OH 分子基态($X^2\Pi$)相对应的势能函数, 需要合理地确定离解极限. 根据文献 [13, 14] 所提出的原子分子反应静力学原理, 基于广义 Wigner-Witmer 规则, 由分离原子法构造出 OH 分子可能的电子状态. O 原子的基态电子状态为 3P_g , 当生成 OH(具有 $C_{\infty v}$ 对称性)分子时, 其对称性还会进一步降低, 即 3P_g 分解为 $C_{\infty v}$ 不可约表示的直和,

$$^3P_g = ^3\Sigma_g^- \oplus ^3\Pi_g. \quad (1)$$

设 H 处于基态(2S_g), 则 2S_g 向 $C_{\infty v}$ 分解为 $^2\Sigma_g^+$, 两者直积并约化解为

$$(^3\Sigma_g^- \oplus ^3\Pi_g) \oplus ^2\Sigma_g^+ \rightarrow ^2\Sigma^- \oplus ^4\Sigma^- \oplus ^2\Pi \oplus ^4\Pi.$$

容易看出结果中含有 OH 分子的 $^2\Pi$ 态, 因此两个基态原子的组合可以得到 OH 分子的基态. 根据微观过程的可逆性原理, 这一过程的逆过程为其合理的离解极限.

$$OH(X^2\Pi) \rightarrow O(^3P_g) + H(^2S_g). \quad (2)$$

2.2. OH 分子基态的结构参数

OH 分子的基态电子组态是 $(1s_0)(2s_0)(2p\sigma_0 + 1s_h)(2p\pi_0)$, 存在未填满的 π 电子壳层, 需要考虑电

* 教育部留学回国人员科研启动基金(批准号 2004-527)和河南省高校杰出科研人才创新工程(批准号 2003KYCX005)资助的课题.

子关联效应. 采用密度泛函理论中的 B3LYP(由 Becke 建议的杂化交换函数和 Lee-Yang-Parr 相关函数组成)方法和同时考虑了单、双、三取代的组态相互作用修正的 QCISD(T)方法,选择 6-311++(3df,3pd)基组对 OH 分子的基态($X^2\Pi$)进行结构优化计算(见表 1). 通过综合比较与分析,发现 QCISD(T)方法得到的结果与实验值^[11]最为接近.

表 1 OH 分子基态($X^2\Pi$)的结构优化计算结果

方法	电子态	R_e/nm	E/eV	μ/Deb	ω_e/cm^{-1}
B3LYP	$X^2\Pi$	0.0974	-2061.60	1.6738	3769.70
QCISD(T)	$X^2\Pi$	0.0971	-2058.16	1.7776	3717.78
实验	$X^2\Pi$	0.0970			3737.76

注: 1 Deb = 3.33564×10^{-30} Cm.

2.3. OH 分子基态($X^2\Pi$)的势能函数

用上述优化的 QCISD(T)/6-311++(3df,3pd)方法对 OH 分子的基态进行单点计算,得到相应于基态的系列单点势能. 在扫描计算过程中使用的各种参数,除了两个原子的核间距在不断改变外,其他参数与结构优化时保持严格一致,当得到基态($X^2\Pi$)的一系列单点势能值后,用正规方程组将其拟合为如下形式的 Murrell-Sorbie 函数^[14]:

$$V = -D_e(1 + a_1\rho + a_2\rho^2 + a_3\rho^3)\exp(-a_1\rho), \quad (3)$$

表 2 OH 分子基态($X^2\Pi$)的 Murrell-Sorbie 势能函数

	D_e/eV	a_1/nm^{-1}	a_2/nm^{-2}	a_3/nm^{-3}	$f_2/10^{-16} \text{ J} \cdot \text{nm}^{-2}$	$f_3/10^{-15} \text{ J} \cdot \text{nm}^{-3}$	$f_4/10^{-14} \text{ J} \cdot \text{nm}^{-4}$
理论计算	4.628	49.82	672.1	4685	8.425	-55.177	301.1
实验	4.620	45.07	488.4	3795	7.804	-54.603	338.7

表 3 OH 分子基态($X^2\Pi$)的光谱数据

	ω_e/cm^{-1}	$\omega_e\chi_e/\text{cm}^{-1}$	B_e/cm^{-1}	α_e/cm^{-1}	D_e/eV
理论计算	3717.78	79.451	18.880	0.6435	4.628
实验	3737.76	84.881	18.911	0.7242	4.620

图 1 给出了 OH 分子基态($X^2\Pi$)的势能曲线,图中的离散点为基态的单点理论计算势能值,实线为这些单点的拟合势能曲线. 由图 1 可以看出,能量扫描得到的基态($X^2\Pi$)的离解能与拟合得到的结果完全一致,其他位置处的点、线间也符合得很好,这说明拟合出的 Murrell-Sorbie 函数确实正确表达了 OH 分子基态($X^2\Pi$)的势能函数.

另外,根据 OH 分子基态($X^2\Pi$)的实验光谱常数 R_e , B_e , α_e , ω_e , $\omega_e\chi_e$ ^[11],可以求出与之相对应的

式中

$$\rho = r - R_e.$$

这里 r 和 R_e 分别为核间距和平衡核间距,通过拟合得到系数 D_e , a_1 , a_2 及 a_3 ,借助这些系数可以计算出各阶力常数(见表 2).

$$f_2 = D_e(a_1^2 - 2a_2), \quad (4)$$

$$f_3 = 6D_e\left(a_1a_2 - a_3 - \frac{a_1^3}{3}\right), \quad (5)$$

$$f_4 = D_e(2a_1^4 - 12a_1^2a_2 + 24a_1a_2^2). \quad (6)$$

根据拟合可得到 OH 分子的完整势能函数,使用以下公式可计算光谱常数:

$$B_e = \frac{h}{8\pi\mu c R_e^2}, \quad (7)$$

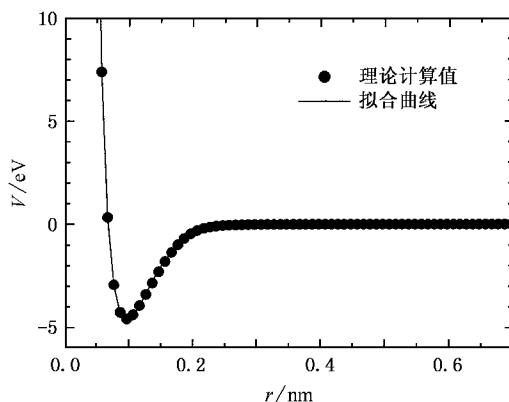
$$\alpha_e = -\frac{6B_e^2}{\omega_e}\left(\frac{f_3R_e}{3f_2} + 1\right), \quad (8)$$

$$\omega_e\chi_e = \frac{B_e}{8}\left[-\frac{f_4R_e^2}{f_2} + 15\left(1 + \frac{\omega_e\alpha_e}{6B_e^2}\right)^2\right], \quad (9)$$

$$\omega_e = \sqrt{\frac{f_2}{4\pi^2\mu c^2}}, \quad (10)$$

式中, μ 为分子约化质量, c 为光速, ω_e 和 $\omega_e\chi_e$ 分别为谐振频率和非谐振频率, B_e 和 α_e 分别为刚性转动因子和非刚性转动因子,理论计算得到的光谱数据见表 3.

Murrell-Sorbie 势能函数^[14].

图 1 OH 分子基态($X^2\Pi$)的势能曲线

由光谱实验数据,利用光谱常数与力常数之间的关系式,则与之相对应的二阶、三阶和四阶力常数可以用下列公式表示:

$$f_2 = 4\pi^2 \omega_e^2 \mu c^2, \quad (11)$$

$$f_3 = -\frac{3f_2}{R_e^2} \left(1 + \frac{\omega_e \alpha_e}{6B_e^2} \right), \quad (12)$$

$$f_4 = \frac{f_2}{R_e^2} \left[15 \left(1 + \frac{\alpha_e \omega_e}{6B_e^2} \right)^2 - \frac{8\omega_e \chi_e}{B_e} \right]. \quad (13)$$

计算结果见表 2. 求出二阶、三阶和四阶力常数后,由下列公式可求出 OH 分子基态的 Murrell-Sorbie 势能函数的系数 a_1 , a_2 及 a_3 (结果见表 2):

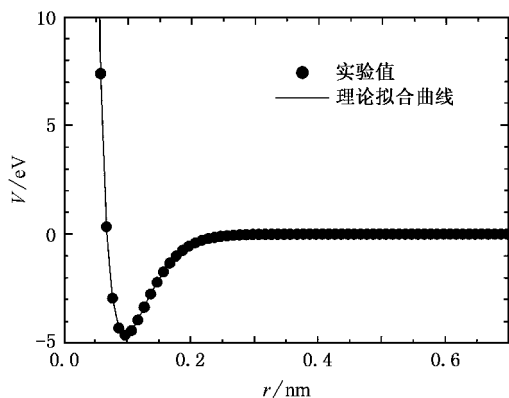


图 2 由实验光谱数据导出的 OH 分子基态($X^2\Pi$)的势能曲线与理论计算势能曲线的比较

$$D_e a_1^4 - 6f_2 a_1^2 - 4f_3 a_1 - f_4 = 0, \quad (14)$$

$$a_2 = \frac{1}{2} \left(a_1^2 - \frac{f_2}{D_e} \right), \quad (15)$$

$$a_3 = a_1 a_2 - \frac{a_1^3}{3} - \frac{f_3}{6D_e}. \quad (16)$$

图 2 给出了 OH 分子基态($X^2\Pi$)的实验光谱曲线(离散点),同时也给出了上述拟合得到的势能曲线(实线)以进行比较.很显然,无论是在平衡几何结构还是在离解能以及其他各位置处的势能计算值与实验测量值符合得非常好.

3. 结 论

本文应用 Gaussian 03 计算程序,采用密度泛函理论中的 B3LYP 和组态相互作用 QCISD(T)方法,考虑了分子中的电荷分布并不是原子电荷的简单叠加,采用在基组里加入极化函数和扩散函数来进一步描述其轨道,即在 6-311++G(3df,3pd)基组水平上对 OH 分子的平衡几何结构、离解能、谐振频率等进行了计算.在此基础上给出 OH 分子基态的 Murrell-Sorbie 势能函数.由计算得到的 OH 分子势能函数解析式准确地反映了它的结构特征和能量变化,可用于进一步研究 OH 分子的反应动力学特性.

[1] Grandinetti F, Vinciguerra V 2002 *Int. J. Mass Spectrom.* **216** 285
 [2] Zivny O, Czernek J 1999 *Chem. Phys. Lett.* **308** 165
 [3] Gao T, Wang H Y, Yi Y G *et al* 1999 *Acta Phys. Sin.* **48** 2222 (in Chinese) [高涛、王红艳、易有根等 1999 物理学报 **48** 2222]
 [4] Hirst D M 2001 *J. Chem. Phys.* **115** 9320
 [5] Horst M A T, Schatz G C, Harding L B 1996 *J. Chem. Phys.* **105** 558
 [6] Chen L H, Shang R C 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 2475 (in Chinese) [陈林红、尚仁成 2002 物理学报 **51** 2475]
 [7] Li Q, Xiu X Y, Wang R *et al* 2001 *Chin. Phys.* **10** 501
 [8] Chimedsurong, Zhao Y F, Jing X G *et al* 2003 *J. At. Mol. Phys.* **20** 75 (in Chinese) [其木苏荣、赵永芳、井孝功等 2003 原子与分子物理学报 **20** 75]

[9] Zhang L, Zhong Z K, Zhu Z Y *et al* 2003 *J. Chem. Phys.* **16** 455 (in Chinese) [张莉、钟正坤、朱志艳等 2003 化学物理学报 **16** 455]
 [10] Esposti A D, Werner H J 1990 *J. Chem. Phys.* **93** 3351
 [11] Huber K P, Herzberg G 1979 *Molecular Spectrum and Molecular Structure (IV)* (Princeton: Van Nostrand)
 [12] Lemaire J L, Tchang-Brillet W U L, Shafizadeh N *et al* 1989 *J. Chem. Phys.* **91** 6657
 [13] Zhu Z H 1996 *Atomic and Molecular Reaction Statics* (Beijing: Science Press) (in Chinese) [朱正和 1996 原子分子反应静力学(北京:科学出版社)]
 [14] Zhu Z H, Yu H G 1997 *Molecular Structure and Molecular Potential Function* (Beijing: Science Press) (in Chinese) [朱正和、俞华根 1997 分子结构与势能函数(北京:科学出版社)]

Structure and potential energy function of the ground state ($X^2\Pi$) of OH *

Fan Xiao-Wei Geng Zhen-Duo Zhang Yan-Song

(*Department of Physics , Henan Normal University , Xixiang 453007 ,China*)

(Received 15 March 2005 ; revised manuscript received 21 June 2005)

Abstract

The equilibrium structure , harmonic frequency and dissociation energy of the ground state of OH are calculated using density functional theory(B3LYP) method and quadratic CI method including single , double and triple substitutions (QCISD (T)). Based on the theory of atomic and molecular statics , the reasonable dissociation limit for the ground state ($X^2\Pi$) of OH is derived. The potential energy curve and relevant optical constants of this state are obtained by least square fitting to the Murrell-Sorbie function. All calculation results are in good agreement with the experimental data.

Keywords : OH molecule , ground state ($X^2\Pi$) , potential energy function

PACC : 3120 , 3130 , 3520D , 3520G

* Project supported by the Scientific Research Foundation for the Returned Overseas Chinese Scholars from the Ministry of Education of China (Grant No. 2004-527) and the University Talents Innovation Program of Henan Province , China (Grant No. 2003KYCX005).